
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-170519**

(43)Date of publication of
application : **27.07.1987**

51)Int.Cl.

D01F 8/14
// C08K 5/06
C08K 5/15
C08K 5/41
C08L 67/02
D01F 6/92

21)Application
number :

61-008708

(71)
Applicant :

NIPPON ESTER CO LTD

22)Date of filing :

17.01.1986

(72)Inventor : **OKU AKISUKE**

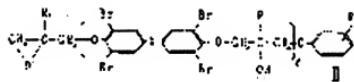
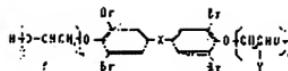
WATANABE NOBORU

54) FLAME-RETARDANT POLYESTER YARN AND PRODUCTION THEREOF

57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled yarn having pilling resistance and flame retardance, by blending a polymer consisting essentially of polyethylene terephthalate with specific halogenated diol compound and a halogenated glycidyl ether and subjecting the blend to melt spinning.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polyester consisting essentially of polyethylene terephthalate is blended with 0.1W8pts.wt. one or more halogenated diol compounds shown by formula I (X is methylene, isopropylidene or sulfonyl; Y is H or methyl; n is 1W3 integer) and 0.1W8pts.wt. halogenated glycidyl ether compound shown by formula II (R1 is H or methyl; R2 is H or W4C alkyl; l is ≥ 1 integer) in 0.3W10pts.wt. total amounts of both the compounds and subjected to melt spinning to give the aimed yarn.



EGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of ejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application [converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

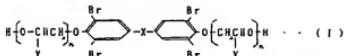
Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of ejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

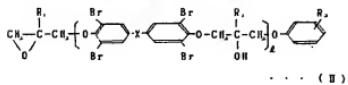
Date of extinction of right]

100重量部に対し一般式 (1)



(X : メチレン基、イソプロピリデン基、
スルホニル基。
Y : H 或いはメチル基。
n : 1 ~ 3 の整数)

で示されるハロゲン化ジオール化合物の少なくとも 1 部を 0.1 ~ 8 重量部及び一般式 (2)



(R₁ : H 及び / 又は CH₃ 基
R₂ : H 或いは C₁~C₆ のアルキル基
X : メチレン基、イソプロピリデン基、
スルホニル基。
I : 1 以上の整数)

で示されるハロゲン化グリシジルエーテル化合物

を 0.1 ~ 8 重量部、且つ該ハロゲン化ジオール化合物と該ハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを絶量として 0.3 ~ 1.0 重量部配合することを特徴とする難燃性ポリエスチル樹脂の製造方法。

6) ポリエスチルの少なくとも 85 重量%がポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

7) ハロゲン化ジオール化合物及びハロゲン化グリシジルエーテル化合物の X がイソプロピリデン基である特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

8) ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物とを絶量として 0.5 ~ 8 重量部を含有する特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

9) 配合を静止混練粒子を用いて急速混練により行なう特許請求の範囲第 5 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は難燃性ポリエスチル樹脂及びその製造方法に関するもので、詳しくは抗燃性及び難燃性を有するポリエスチル樹脂及びその製造方法に

関する。

(従来の技術)

ポリエスチルは樹脂、フィルム、プラスチックに広く工業的に利用されているが、燃焼し易い欠点を有しており、最近の防災法規制の動きにともない難燃化が強く望まれている。

ポリエスチルの難燃化は従来より種々検討されているが、難燃性能と製造条件及び一般品質とのバランスのとれた方法は未だ確立されていない。

耐久性のある難燃化方法としてハロゲン化合物、リン化合物、含リンハロゲン化合物をポリエスチルと共に重合する方法及び添加混合する方法がある。

ハロゲン化合物を共重合させる方法としては特開昭49-54494号公報に開示されている。得られた共重合物の熱安定性改善のためリン化合物等を添加する方法として特開昭50-82160号公報、特開昭50-78646号公報、特開昭50-67354、特開昭50-34395号公報等に記載された改良技術が知られている。

又、添加混合方法としては特公昭52-249

4 3号公報記載の如く含ハロゲンリン化合物を配合する方法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

ポリエスチルの難燃化に際しハロゲン化合物を共重合させた場合、得られた難燃性ポリエスチルの熱的安定性が著しく低下し耐熱性の熱で着色及び製造トラブルを惹起せしめ、又添加混合方法では毎回なる練込の為、ドライクリーニング等の溶剤処理で脱落があり、効果の持続性に難点があるが、本発明者等は製造時に熱分解等のトラブルがなく、容易に簡単な難燃性ポリエスチルの製造方法及び該方法で得られた難燃ポリエスチルの効果の持続性向上について検討検討を行なった結果本発明を完成したものである。

本発明の目的は耐久性のある難燃性ポリエスチルを提供するにある。他の目的は該ポリエスチルを工業的に均一に安価にしかも容易に製造する方法を提供することである。更に他の目的は抗燃性及び難燃性を有する樹脂として衣料用途に供し得る難燃性ポリエスチルを提供するものである。

H或いはメチル基であるが、耐熱性の点からHが好ましく、Hはポリエステルとの反応性の関係から1が特に好ましい。更に含ハロゲン化合物の水酸基価は2.00以下が好ましい。

ハロゲン化ジオール化合物と共にポリエステルに配合するハロゲン化グリシジルエーテル化合物は前記一般式(II)で示されるものであり、R₁はH及び/又はメチル基が適用され、特に耐熱性、汎用性からHが好適である。R₂はH或いはC₁～C₄のアルキル基が適用されるが、R₂と同様に耐熱性、汎用性からメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましく、特にイソブチル基が好ましい。Xはメチレン基、イソプロピリデン基、スルホニル基のいずれでも可能だが、イソプロピリデン基が好ましい。又化合物の耐熱性向上の為にイソブロピリデン基のものと、スルホニル基のものの両者を混合使用することも可能である。更に1は1以上の整数が適用されるが、1～8が好ましく、特に1～6が好適である。

前記ハロゲン化グリシジルエーテル化合物は具

体的には少なくとも1種の含ハロゲン芳香族ビスヒドロキシ誘導体のジグリシジルエーテルを少なくとも1種のモノ官能性化合物で閉環させることにより製造される。芳香族ビスヒドロキシ誘導体としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、プロム化ビスフェノール類、エチレンオキサイド及び/又はアロビレンオキサイドを付加したビスフェノール類、ビス-(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびビス-(β-ヒドロキシエチル)イソフタレート等のハロゲン化合物が挙げられる。

又、前記モノ官能性化合物としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、アミノアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、又は例えばフェノール、2-メチルフェノール、3-メチルフェノール、4-メチルフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェ

ノール、4-エチルフェノール、2-ブロビルフェノール、3-ブロビルフェノール、4-ブロビルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、2-n-ブチルフェノール、3-n-ブチルフェノール、4-n-ブチルフェノール、4-メチル-2-tert-ブチルフェノール、4-tert-アミノフェノール、6-n-アミルフェノール、4-メチル-2-tert-アミルフェノール、2, 5-ジメチル-4-tert-ブチルフェノール、4-エチル-2-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ジイソブチルフェノール、3-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、3-メチル-4-ジイソブチルフェノール、2, 3-ジメチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、3-エチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2, 6-ジ-tert-アミルフェノ

ノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノールが挙げられるが、特にtert-ブチルフェノール、sec-ブチルエノール、2-ブチルフェノールが好ましい。他のモノ官能性化合物としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、メタクレゾルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

ハロゲン化化合物はポリエステル100重量部に対し0.1～8重量部、好ましくは0.2～6重量部、特に0.5～5重量部配合し、ハロゲン化グリシジルエーテルはポリエステル100重量部に対して0.1～8重量部、好ましくは0.2～6重量部、特に0.5～5重量部配合するが、ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテル化合物との総量はポリポリエステル100重量部に対して0.3～1.0重量部、好ましくは0.5～8重量部、特に1～5重量部である。

ハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシジルエーテルの総量が上記の範囲より少ない場合

は難燃性の効果の点で不十分な場合があり、又それを上回ると紡糸時の単糸切等の製造上のトラブルが発生しやすくなる傾向を示す。

又本発明に適用する化合物に市販の染顔料、螢光增白剤、触媒付導剤、発泡剤、制電性付導剤、熱及び光安定剤等を添加することも可能である。

本発明のポリエスチルにハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシルエーテル化合物を添加する方法としては、例えばチップ化の際にスタティックミキサーを利用して混合したり、又はチップ状態で混拌したりすることも可能であるが、連続化等の製造上のスケールメリットを享受するためには紡糸時に添加するのがよい。紡糸はチップ紡糸でも可能であるが、品質の均一性から直紡が望ましい。紡糸時に添加するには、例えばポリマー導入管の通常重合度のポリエスチルに会合部を設けて、プランジャー・ポンプ或いはギヤポンプで計量されたハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシルエーテル化合物とを混合状

態で注入する。

会合部以降のポリマー流路は、例えば第一混練部-ギヤポンプ-第二混練部-スピンドルーム(第3混練部)-紡糸バックの順にとり、混練部の許容圧力損失を出来るだけ大きくし、使用する公知の静止混練粒子の数を多くすることができる。静止混練粒子としてはスタティックミキサー(ケーニックス社製)、ROSS-LSGミキサー(特殊機化工社製)、SMミキサー(ズルサー社製)、BKMミキサー(ズルサー社製)等がある。会合部、第一混練部、ギヤポンプはギヤポンプの接合用のウェブレート内に組み込み、添加剤の計量精度をあげ、装置をコンパクトにすることができます。

ハロゲン化ジオール化合物を単独で使用して、難燃性及び抗ビル性に優れた繊維を得ることができるが、製造上のトラブルを伴なう。すなわち、粘度若しくは溶融粘度が低く、添加剤の計量超出が不十分で不均一添加となり混合分散が充分に行なわれないため、紡糸時単糸切が多く、延伸時にしばしば単糸捲による停台をとらなう。

本発明のハロゲン化ジオール化合物とハロゲン化グリシルエーテル化合物は、耐熱性が充分であり、粘度は安定で、均一吐出可能で難燃性及び抗ビル性に優れたポリエスチル繊維を安定に製造することができる。

(発明の効果)

本発明により得られた難燃ポリエスチル繊維は優れた抗ビル性を有し衣料用途に広く用いられるのみならず、詰め物及び不織布分野に広く用いられる。

(実施例)

以下本発明を実施例によって説明する。

難燃性能は消防予第69号(昭和57年4月1日)・別添第2「防炎製品の性能試験基準」(検査規格)に準拠し4.5%メセタミンバケット法試験値(%)び4.5%コイル法接炎回数により評価した。又、抗ビル性は簡易状態でIC1ビラングテスト(5hrs)により測定した。

実施例1

ポリマー導入管出口に会合部を設け、280℃

に加熱された数平均分子量200000のポリエチレンテレフタレートにテトラブロモビスフェノールAのE02モル付加体とテトラブロモビスフェノールAジグリシルエーテルをp-secブチルフェノールで開環したハロゲン化グリシルエーテル化合物(エボキシ当量2800、融点105℃、BFR content 4.78%)とを一定比率の混合状態でギヤポンプで計量し、ポリエスチルに対して2.0重量%添加した。尚、該ハロゲン化ジオール化合物の融点は118℃で水酸基価は1.78であった。

混合物の迅速反応を計るに、L/D=1.5のスタティックミキサー(ケーニックス社製)12素子及びBKMミキサー(ズルサー社製)2エレメントをポリマー流路に使用し、更にスピンドルーム内にもBKMミキサー5エレメントを使用した。紡糸バックにロッカを取り付け、通常の紡糸延伸プロセスで単糸切2dの延伸糸を得た。

該延伸糸を51**にカットし、20Sにリング紡糸で紡出し、筒編後45°コイル法接炎回数及

び I C I ピリングテスター (5 hrs) で抗ビル性を測定し、第 1 表に結果を示した。なお、難燃テストは筋継を 5 回洗濯後実施した。以下空白

第 1 表

含有量(重量%)	接炎回数(回)	抗ビル性(級)	筋糸継子
2.0	0	4	4~5 不良
1.8	0.2	4	4~5 やや不良
1.6	0.4	4	4 良
1.2	0.8	4	3~4 ~
0.8	1.2	3	4 ~
0.4	1.6	3	3 ~
0.2	1.8	3	3 ~
0	2.0	3	2 ~

実施例 2

実施例 1 と同様にハロゲン化ジオール化合物／ハロゲン化グリジルエーテル化合物の比率を 6 / 4 にしてポリエステルに対する含有量を 0 ~ 1.2 重量% の範囲で変化させ、各々 3 d の延伸率を得、51° にカットし、ポリエステル 100% で 20° S にリング筋継を紡出し、筋継後 4.5° コイル法接炎回数および I C I ピリングテスター (5 hrs) で抗ビル性を測定し第 2 表に示した。尚難燃テストは筋継を 5 回洗濯後実施した。

以下空白

第 2 表

含有量(重量%)	接炎回数(回)	抗ビル性(級)	筋糸延伸筋糸継子
0	1.6	1	良
0.3	1.9	2	~
0.5	2.5	3	~
2	4	3~4	~
3	4.5	4	~
5	5	4~5	~
8	~	5	~
10	~	~	やや不良
12	~	~	不良

実施例 3

直通法方式で重合した数平均分子量 2 1 0 0 0 のポリエチレンテレフタレートをポリマー-培養度 2 8.2%で溶融させ、テトラビスフェノール A およびテトラビスフェノール S の混合物（重量比 1 : 1）の EO 付加体 5.0 重量部とテトラブロモビスフェノール A ジグリシジルエーテルをイーブチルフューノールグリジルエーテルで開環したハロゲン化グリシジルエーテル化合物（エボキシ当量 3 8.7.0、軟化点 138°C、臭素含量 53.6%）5.0 重量部を溶融混合し、ギヤポンプで定量し、ポリエステルに対して 1.5 重量% 添加した。尚、これらのハロゲン化ジオール化合物の融点は 145°C で、EO 付加は 9.3% が 2 モル付加体であった。

実施例 1 と同様に、迅速反応を計る為にスクタミックミキサーを使用した。

スピンドルムに中空ノズルを有するバックを挿入し吐出量 9.00 g/min、紡速 7.65 m/min で単糸 2.3.6 d の未延伸糸を紡糸した。該未延伸

糸を 4.5 倍延伸、クリンバーで 1.0 回/inch の倍縮を付与し、64 × 51 mm のポリエステル織を得た。

上記の織からふとん中綿を作成し、メセナミン 4.5% バスケット法による難燃試験を行なったところ、炭化量が最大 9.5%、平均 8.4% で優れた結果が得られた。

特許出願人 日本エステル株式会社

代理人弁理士 足立英一 